

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3536947号

(P3536947)

(45)発行日 平成16年6月14日(2004.6.14)

(24)登録日 平成16年3月26日(2004.3.26)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

F I

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

C

Z

請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-123622

(22)出願日 平成7年5月23日(1995.5.23)

(65)公開番号 特開平8-315819

(43)公開日 平成8年11月29日(1996.11.29)

審査請求日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(73)特許権者 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72)発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社

ユアサ コーポレーション内

(72)発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社

ユアサ コーポレーション内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開 平8-213052 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H01M 4/00 - 4/62

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質が、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$ のNiの一部が M^1 、 M^2 及び M^3 で置換された $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{M}^3_e\text{O}_2$ で示される層状構造を有する複合酸化物からなり、 M^1 はCo、Mn、Feから選ばれた1種以上の元素であり、 M^2 はAl、InまたはSnであり、 M^3 はMgであることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度化のために作動電圧が4V前後を示す活物質や長寿命化のために負極に

炭素材料を用いる電池などが注目を集めている。長寿命化のため負極に炭素材料を用いる場合であっても、正極の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池が得られにくいということから LiCoO_2 や LiNiO_2 等の、 LiMO_2 で示される層状構造を有する化合物または LiMn_2O_4 等の、 LiM_2O_4 で示されるスピネル構造を有する化合物が提案され、すでに一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 LiCoO_2 はコバルトが資源的に少なく価格が高いこと、及び容量が小さく不十分である。また資源的に安定なニッケルを用いた LiNiO_2 は、 LiCoO_2 に比べて容量が大きい反面サイクルに伴う容量の劣化が大きいこと、及び LiCoO_2 に比べて量産規模での安定化した

合成が難しいことにより実用化するには問題があった。

【0004】これらの問題を解決するために、 LiNiO_2 の Ni の一部を置換し複合化する研究開発も盛んに行われている。例えば、特開昭62-264560号、特開昭63-114063号、特開昭63-211565号、特開昭63-299056号、特開平1-120765号、特開平2-40861号、特開平5-325966号では $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ で示される複合酸化物を正極に用いることが提案されているが、 LiNiO_2 に比べ初期容量が低下している。

【0005】また、特開昭62-256371号、特開平5-101827号、特開平5-198301号、特開平5-283076号、特開平5-299092号、特開平6-96768号等は、 LiNiO_2 中の Ni の一部を Co 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Mg 、 Ti 、 Mn 等の各種遷移金属で置換することが提案されているが、サイクル特性の改善が不十分である。

【0006】一方、特開平4-253162号では LiCoO_2 の Co の一部を Pb 、 Bi 、 B で置換する事が提案され、また特公平4-24831号では一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ の Ni 等遷移金属元素 M に、 Al 、 In 、 Sn の中の少なくとも1種の元素 N で置換する事が提案されている。さらに特開平5-54889号では、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{L}_z\text{O}_2$ の、 Ni 等の遷移金属元素 M に、周期律表ⅠⅡB、ⅣB、及びⅤB族の非金属元素及び半金属元素、アルカリ土類金属元素及び Zn 、 Cu 、 Ti 等の金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素 L で置換する事が提案されている。

【0007】しかし、 LiCoO_2 では Co の一部を元素 L で置換が容易であったのに対し、 LiNiO_2 の Ni の一部を元素 L で置換した活物質の合成は困難であり、元素 L が構造中に取り込まれず、活物質中に不純物として残存し充放電効率の低下や自己放電の増大といった電池性能に悪影響を与えることが分かった。理由は断定できないが、 LiNiO_2 の場合 LiCoO_2 に比べ層状構造をとり難く、元素 L は結晶成長段階で C 軸方向への成長を阻害させ、元素 L の置換が起こり難く、不純物として残存したと考えられる。

【0008】更に、 LiNiO_2 の Ni の一部を元素 L で置換した活物質は、サイクル特性は向上するものの、活物質自身の抵抗が高くなり、レート特性に問題があった。理由は断定できないものの、 LiNiO_2 の Ni の一部を元素 L で置換した活物質は、置換元素によりイオン拡散が抑制され、活物質自身の抵抗が高くなり、レート特性が低下したと考えられる。

【0009】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、エネルギー密度の大きいレート特性の優れた長寿命リチウム二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題について鋭意検討した結果、 LiNiO_2 においては Ni の一部を B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素で置換する場合、 Co 、 Mn 、 Fe を加えることにより非常に容易になることが分かった。この理由は断定できないが、 Co 、 Mn 、 Fe は Ni と同じ LiMO_2 型の層状構造をとり易く、 Co 、 Mn 、 Fe を加えることで C 軸方向への成長を阻害する事なく置換される。このことにより LiNiO_2 中で、 B 、 Al 、 In 、 Sn 等と Co 、 Mn 、 Fe の両元素が容易に置換し層状構造をとる事ができる。したがって、 LiNiO_2 中の Ni は、 Co 、 Mn 、 Fe と同時に B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素を加えることによりはじめて C 軸方向への成長を阻害する事なく均一に置換することができたものと考えられる。

【0011】また、 LiNiO_2 中の Ni の一部を B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素で置換することを選択した理由を以下に示す。

【0012】 B 、 Al 、 In は3価を、 Sn は4価をとる事が知られているが、このような元素は電池反応に寄与しない。

【0013】3価の元素 B 、 Al 、 In で置換された部分では、リチウムが固定された形で存在する。この部分が Li 層の柱的な役割を果たし、充電末状態で酸素層間の反発を抑え、結晶構造の変化を抑制する。さらに検討したところ、これらの元素 B 、 Al 、 In が Co 、 Mn 、 Fe の存在により一様に結晶内に存在し、その効果を発揮する事が分かった。その結果酸素層間に残存するリチウムも一様に分散し、その効果を高めている。

【0014】また、4価の元素 Sn で置換された部分は、酸素と強く結合しているために、充電末状態で酸素層間の反発を抑え、結晶構造の変化を抑制する。さらに検討したところ、 Sn 元素が Co 、 Mn 、 Fe の存在により一様に結晶内に存在し、その効果を発揮することが分かった。その結果、酸素層間で全体的に反発が抑制され、その効果を高めている。

【0015】よって、以上の効果により本発明の活物質は、従来の LiNiO_2 に比べより深い充放電が可能であるので、容量が増大し、サイクル経過後の容量低下が小さいものと思われる。

【0016】さらに、上記のような置換を行った LiNiO_2 の Ni の一部を、さらに Mg 、 Zn で置換することで、活物質自身の抵抗が低減し、レート特性が改善された原因としては以下のように考えられる。 Co 、 Mn 、 Fe の存在下、 B 、 Al 、 In 、 Sn 等の元素で置換することで結晶構造中で動かない Li 元素が充電時の結晶安定に寄与するが、この充放電に関与しない Li は B 、 Al 、 In 、 Sn 等の置換元素と強く結び付き、そのリチウムは結晶中でのリチウムの拡散を阻害し、その結果活物質自身の抵抗が増大しレート特性が悪くなったと考えられる。このような結晶中に Mg や Zn が添加さ

れることにより、B, Al, In, Sn等の置換元素とリチウムの結び付きが緩和される。その結果、層間のリチウム拡散が促進され、活物質自身の抵抗が低減し、レート特性が改善されたと考えられる。

【0017】

【作用】 LiNiO_2 にCo, Mn, Feの存在下、B, Al, In, Sn等の元素で置換すると容量の増加及びサイクル特性が向上し、さらにMg, Znで置換することでレート特性が向上する理由は以下のように考える。

【0018】一般的に、 LiNiO_2 を深い深度で充電すると、結晶構造の変化を起こし、さらには結晶構造の崩壊を起こす。層状構造中のLiが抜けることにより、酸素層間の反発が起こりより安定な結晶構造に変化したり、反発に耐えきれず結晶が崩壊する。

【0019】これに対し、 LiNiO_2 中のNiの一部をCo, Mn, Feの存在下、B, Al, In, Snの様な元素で置換することにより、層状構造中にLiの動かない部分を作ることや酸素間の反発力を抑えることができるので、結晶構造の変化や崩壊を防ぐことができる。よって、従来の LiNiO_2 に比べ、深い充放電を行っても優れたサイクル安定性を示すものと思われる。

【0020】ここで、B, Al, In, Snの様な元素と結び付いた充放電に関与しないリチウムは結晶中でリチウムの拡散を阻害し、その結果活物質自身の抵抗が増大し、レート特性が悪くなったと考えられる。このような結晶中にMgやZnが添加されることにより、B, Al, In, Sn等の置換元素とリチウムの結び付きが緩和される。その結果、層間のリチウム拡散が促進され、活物質自身の抵抗が低減し、レート特性が改善されたと考えられる。

【実施例】以下、本発明の実施例について以下に説明する。

【0021】（実施例1）層状構造を有するリチウム複合酸化物の調製にあたっては、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ni_2CO_3 、 CoCO_3 、 B_2O_3 、 MgO を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{B}:\text{Mg}$ のモル比が1.03:0.88:0.10:0.01:0.01となるように秤量、混合し、酸素中、750℃で20時間焼成した。焼成後乾燥空气中で冷却し、乾燥雰囲気中で粉砕した物を正極活物質とした。

【0022】得られた正極活物質のX線回折パターンにより、結晶が単一相で得られていることが分かった。

【0023】この活物質を用いて次のようにしてコイン型リチウム二次電池を試作した。活物質とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比85:10:5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラープレスにより厚み0.8mmのシート状に成形した。次にこれを直径16mmの円形に打ち抜き減圧下200℃で15時間熱処理し正極1を得た。

正極1は正極集電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。負極2は、厚み0.3mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜き、負極集電体7を介して負極缶5に圧着して用いた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶剤に LiPF_6 を1mol/l溶解した電解液を用い、セパレータ3にはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセパレータを用いて直径20mm厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池を作製した。この電池をA1とする。

【0024】（実施例2） B_2O_3 の代わりにAl(NO_3)₃・9H₂Oを用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mg}$ のモル比が1.03:0.88:0.10:0.01:0.01となるように秤量すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をA2とする。

【0025】（実施例3） B_2O_3 の代わりにIn(NO_3)₃・xH₂Oを用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{In}:\text{Mg}$ のモル比が1.03:0.88:0.10:0.01:0.01となるように秤量すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をA3とする。

【0026】（実施例4） B_2O_3 の代わりにSnOを用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Sn}:\text{Mg}$ のモル比が1.03:0.88:0.10:0.01:0.01となるように秤量すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をA4とする。

【0027】（実施例5） MgO の代わりにZnOを用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{B}:\text{Zn}$ のモル比が1.03:0.88:0.10:0.01:0.01となるように秤量すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をA5とする。

【0028】（比較例1） $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}$ のモル比が1.03:1.00となるように秤量することの他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンより、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をB1とする。

【0029】（比較例2） $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 CoCO_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}$ のモル比が1.03:0.90:0.10となるように秤量することの他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンから、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をB2とす

る。

【0030】(比較例3) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 B_2O_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{B}$ のモル比が1.03:0.90:0.10となるように秤量することの他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンから、 LiNiO_2 の層状結晶成長が悪く、十分に特定できない化合物の混合物であることが確認された。さらに、得られた正極活物質の化学分析を行なったところ、2価のNiが残存しており、Niの十分な酸化が起こらなかったことが推察される。この電池をB3とする。

【0031】(比較例4) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCO_3 、 CoCO_3 、 B_2O_3 を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{B}$ のモル比が1.03:0.89:0.10:0.01と

なるように秤量することの他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質のX線回折パターンから、結晶が単一相で得られていることが分かった。この電池をB4とする。

【0032】このようにして作製した電池A1、A2、A3、A4、A5、B1、B2、B3、B4を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V、放電電流3mA、10mA、放電終止電圧3.0Vとした。

【0033】これら作製した電池の充放電試験の結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

電池	放電電流 3mA 放電容量 (mAh)		放電電流 10mA 放電容量 (mAh)	
	1サイクル	10サイクル	1サイクル	10サイクル
A1	65	64	58	55
A2	66	63	57	54
A3	65	64	57	55
A4	66	64	56	53
A5	66	63	55	52
B1	52	45	28	25
B2	50	43	29	24
B3	49	40	30	25
B4	63	62	30	28

【0035】表1から分かるように本発明による電池A1、A2、A3、A4、A5は比較電池B1、B2、B3に比べて初期充放電容量が大きく、10サイクル後の容量の減少が小さかった。さらに、本発明による電池A1、A2、A3、A4、A5は比較電池B4に比べて、レート特性が改善されていることが分かった。

【0036】このようにして LiNiO_2 のNiをCo、Mn、FeとB、Al、In、Snの共存下置換し、さらにMgやZnで置換することにより初めてレート特性の改善とサイクルの安定性が実現できる。

【0037】なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。また、負極に炭素材料を用いるものや、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

【0038】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、放電容量の大きい可逆性に優れた長寿命のリチウム二次電池を提供できる。

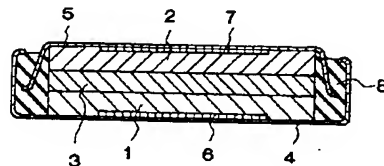
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るコイン型リチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】



[Claim 1]

A lithium secondary battery including a positive electrode active material formed of a composite oxide having a layered structure, said composite oxide being represented by $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{M}^3_e\text{O}_2$ which is obtained by replacing a part of Ni in LiNiO_2 with M^1 , M^2 and M^3 , where M^1 is one or more elements selected from the group consisting of Co, Mn and Fe; M^2 is Al, In or Sn; and M^3 is Mg.

FIG. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO,